

BEST AVAILABLE COPY

(AB)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-003291

(43)Date of publication of application : 11.01.1994

(51)Int.Cl.

G01N 21/91
C09K 11/06

(21)Application number : 04-160482

(71)Applicant : NIPPON KAGAKU KOGYOSHOKK

(22)Date of filing : 19.06.1992

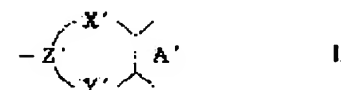
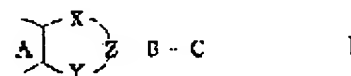
(72)Inventor : FURUTA YASUSHI
TAMURA YOSHISADA

(54) FLUORESCENCE DETECTING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fluorescence detecting agent for flaw detecting method by fluorescent penetration and automatic appearance inspecting system by using a compound represented by a specified formula.

CONSTITUTION: As a fluorescence detecting agent for flaw detecting method by fluorescence penetration and automatic appearance inspecting system, a compound represented by the formula I is used. In the formula, A and B represent substituted or non-substituted benzene or naphthalene nucleus. C represents a compound represented by the formula II, a mono- or dialkylamino group, alkoxyl group, or alkyl group. A' represents a substituted or non-substituted benzene or naphthalene nucleus. X and X' represent nitrogen atom, Y and Y' independently represent oxygen atom, nitrogen atom, sulfur, a substituted or non-substituted imide group, Z and Z' independently mean an azole ring constituting element consisting of an oxazole, imidazole, thiazole or tirazole selected from carbon atom or nitrogen atom. The fluorescence detecting agent, which emits a strong fluorescence in a desirable wavelength range, is almost colorless in itself, and has satisfactory compatibility and dispersibility to solvent and resin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3215718

[Date of registration] 27.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(AB)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-3291

(43) 公開日 平成6年(1994)1月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/91		7055-2 J		
C 0 9 K 11/06		Z 9159-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-160482

(22) 出願日 平成4年(1992)6月19日

(71) 出願人 391025659

株式会社日本化学工業所

和歌山県和歌山市小雑賀1丁目1番47号

(72) 発明者 古田 靖

和歌山県有田市箕島379

(72) 発明者 田村 善貞

和歌山県和歌山市吉原1037

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 蛍光検知剤

(57) 【要約】

【目的】 蛍光浸透探傷法および自動外観検査システム用の蛍光検知剤の提供を目的とする。

【構成】 本蛍光検知剤は、

1, 4-ビス(5-tert-オクチルベンゾオキサゾール-2-イル)-ナフタレン

1, 4-ビス(ベンズイミダゾール-2-イル)-ナフタレン

1, 4-ビス(6-エトキシベンゾチアゾール-2-イル)-ナフタレン

2-(4-エトキシフェニル)-5-N, N-ジエチルアミノベンゾトリアゾール

などのオキサゾール化合物、イミダゾール化合物、チアゾール化合物またはトリアゾール化合物か、

3-(4-メトキシフェニル)-ベンゾクマリン

3-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-ベンゾクマリン

などのクマリン化合物か、または

1, 3-ジフェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン

1-フェニル-3-(4-tert-ブチルスチリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリンなどのピラゾリン化合物からなる。

(2)

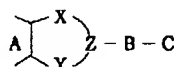
特開平6-3291

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



(式中、AおよびBは置換もしくは非置換のベンゼン核またはナフタレン核を表し、Cは

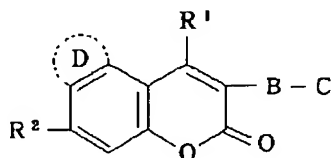
【化2】



またはモノもしくはジアルキルアミノ基、アルコキシ基もしくはアルキル基を表し、

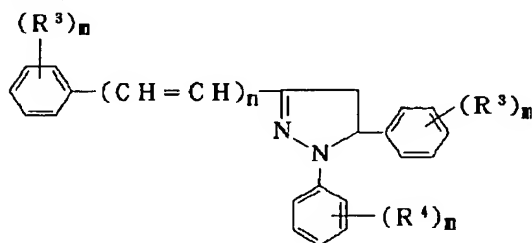
A'は置換もしくは非置換のベンゼンまたはナフタレン核を表し、XおよびX'は窒素原子、YおよびY'は独立して酸素原子、窒素原子、硫黄、置換または非置換イミド基、ZおよびZ'は独立して炭素原子または窒素原子から選ばれるオキサゾール、イミダゾール、チアゾールまたはトリアゾールからなるアゾール環構成要素を意味する)で示される化合物および/または一般式 (II)

【化3】



(式中BおよびCは上記と同じ、Dは水素またはアネレーションによる環形成を意味し、R¹は水素またはアルキル基を表し、R²は水素、アルコキシ基またはジアルキルアミノ基を表す)で示されるクマリン化合物および/または一般式 (III)

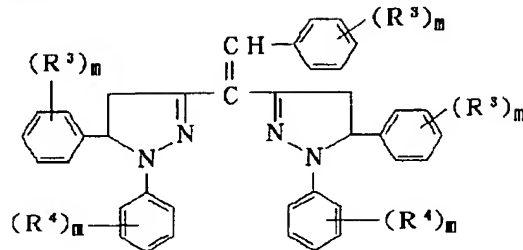
【化4】



(式中、R³は水素原子、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アルコキシ基または置換もしくは非置換アルキルアミノ基を表し、R⁴は水素原子、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アルコキシ基、置換もしくは非置換アルキルアミノ基、アシルアミノ基またはスルホニル残基を表し、mは1または2を表し、nは0または1を表す)で示されるピラゾリン系化合物および/または一般式 (IV)

2

【化5】



10 (式中、R³、R⁴およびmは前記した意味を有する)で示されるピラゾリン系化合物からなる蛍光検知剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は蛍光浸透探傷法および自動外観検査システム(AOI)用の蛍光検知剤に関する。

【0002】

【従来技術】浸透探傷法は非破壊検査法の代表的なものとして、鋳造品、機械部品等の表面や溶接部表面の微細な表面開口欠陥部の探傷に汎用され、とりわけ微細な探傷にはその検知度、精度を上げるために蛍光浸透探傷法が多用され、これは浸透剤に蛍光物質を含有させ、その視認性を高めているものである。また、近年ますます自動化、高速化が進むフォトレジスト関連分野の外観検査(AOI)においても、その信頼性を上げ、高速化のために蛍光性物質を使用することは公知である。従来この目的のために蛍光を持った染料または蛍光増白剤が使用されてきたが、浸透探傷法においては染料を用いた場合の着色は浸透処理後余剰の浸透液を除く除去処理のために着色はさほど問題とはならないにしても、現像処理後の観察工程ではその蛍光強度の点で不十分で視認性が劣り、蛍光増白剤を用いた場合も放射蛍光が短波長なので視認性が劣る。フォトレジスト関連の外観検査に於いては染料使用の場合は基体を有色に染色または汚染させる欠点があり、蛍光増白剤使用の場合は無色で汚染の心配はないが検知するための放射蛍光波長が短波長すぎるため検知効果を十分に発揮できないといった欠点があった。またこれら染料および蛍光増白剤は検知剤としての使用に当たっての必要欠くべからざる重要な性質である有機溶剤や樹脂組成に対する相容性が劣り検知剤としての適用に大きな障害となっていた。またガラスエポキシ積層基板製造に於けるプリプレグの製造時にはガラス不織布に微粒分散形式で蛍光物質の塗布、含浸を行うが(この時の蛍光物質はガラスエポキシ積層基板の両面同時露光処理時に光線が反対側に回り込むのを遮蔽する目的および得られた配線パターン検査時に蛍光を利用してパターン認識比較のための検知剤としての目的に用いる)この場合、微粒分散物の分散性が悪いとか、再凝集性の強いものが多くこれも大きな障害となっていた。

50 【0003】

(3)

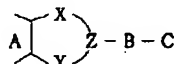
特開平6-3291

3

【問題を解決するための手段】本発明者らは上記従来技術の欠点を排除した理想的な蛍光検知剤、すなわち望ましい波長域に強力な蛍光を発しそれ自体は殆ど無色で、且つ溶剤や樹脂への相容性ないしは分散性の良い検知剤について鋭意研究の結果、以下に示す化合物が諸特性の優れた検知剤であることを見出し本発明をなすに至った。

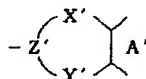
【0004】すなわち、本発明は一般式 (I)

【化6】



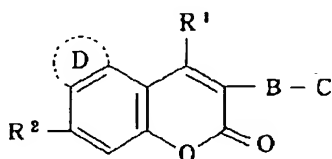
(式中、AおよびBは置換もしくは非置換のベンゼン核またはナフタレン核を表し、Cは

【化7】



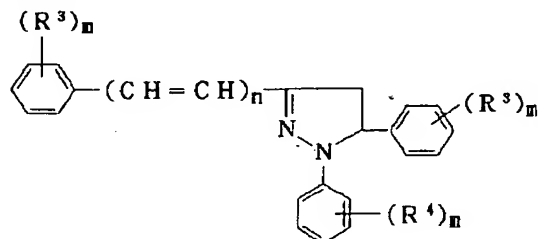
またはモノもしくはジアルキルアミノ基、アルコキシ基もしくはアルキル基を表し、A'は置換もしくは非置換のベンゼンまたはナフタレン核を表し、XおよびX'は窒素原子、YおよびY'は独立して酸素原子、窒素原子、硫黄、置換または非置換イミド基、ZおよびZ'は独立して炭素原子または窒素原子から選ばれるオキサゾール、イミダゾール、チアゾールまたはトリアゾールからなるアゾール環構成要素を意味する)で示される化合物および/または一般式 (II)

【化8】



(式中BおよびCは上記と同じ、Dは水素またはアネレーションによる環形成を意味し、R¹は水素またはアルキル基を表し、R²は水素、アルコキシ基またはジアルキルアミノ基を表す)で示されるクマリン化合物および/または一般式 (III)

【化9】

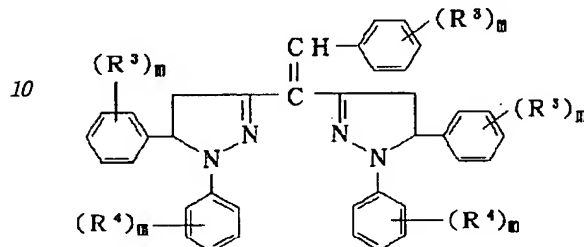


(式中、R³は水素原子、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アルコキシ基もしくは置換も

4

しくは非置換アルキルアミノ基を表し、R⁴は水素原子、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アルコキシ基、置換もしくは非置換アルキルアミノ基、アシルアミノ基またはスルホニル残基を表し、mは1または2を表し、nは0または1を表す)で示されるピラゾリン系化合物および/または一般式 (IV)

【化10】



(式中、R³、R⁴およびmは前記した意味を有する)で示されるピラゾリン系化合物からなる蛍光検知剤に関する。

【0005】上記一般式 (I) においてベンゼン核、ナフタレン核の置換分とはC₁~C₈のアルキル基、アルコキシ基を意味し、一般式 (II) においてR¹のアルキル基はメチル基、エチル基を表し、R²のアルキル基としてはC₁~C₄のアルキル基が好ましく、一般式 (III) および一般式 (IV) においてR³およびR⁴のアルキル基はC₁~C₈のアルキルが好ましく、置換アルキルにはアルコシアルキル、モノまたはジアルキルアミノアルキルを包含し、置換アルコキシにはアルコシアルコキシ、モノまたはジアルキルアミノアルコキシを包含し、またアルキルアミノ基にはモノアルキルアミノおよびジアルキルアミノが包含される。R⁴のアシルアミノ基とはアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基を意味し、スルホニル残基とはアミノスルホニル (スルファモイル)、アルキルスルホニル、モノまたはジアルキルアミノスルホニル、フェニルスルホニル、モノまたはジアルキルアミノアルキルスルホニル、モノまたはジアルキルアミノアルキルアミノスルホニル、アルコシアルキルスルホニル、アルコシアルキルアミノスルホニルを意味し、そしてこれらのアルキル部分はC₁~C₄のアルキルが好ましい。

【0006】本発明の化合物の代表例としては以下のものをあげることができる。

【0007】一般式 (I) の化合物の具体例としては

- 1, 4-ビス(5-tert-オクチルベンズオキサゾール-2-イル)-ナフタレン
- 1, 4-ビス(5-tert-ブチルベンズオキサゾール-2-イル)-ナフタレン
- 1-(5-tert-ブチルベンズオキサゾール-2-イル)-4-(5-tert-オクチルベンズオキサゾール-2-イル)-4-ナフタレン
- 1, 4-ビス(ベンズイミダゾール-2-イル)-ナフタ

(4)

特開平6-3291

5

レン

1-(5-メトキシベンズイミダゾール-2-イル)-4-(5-tert-ブチルベンズオキサゾール-2-イル)-4-ナフタレン

1,4-ビス(5-メトキシベンズトリアゾール-2-イル)-ナフタレン

1-(ベンズトリアゾール-2-イル)-4-(5-tert-ブチルベンズオキサゾール-2-イル)-4-ナフタレン

1-(5-メトキシベンズトリアゾール-2-イル)-4-(5-tert-ブチルベンズオキサゾール-2-イル)-4-ナフタレン

1,4-ビス(6-エトキシベンズチアゾール-2-イル)-ナフタレン

1-(ベンズチアゾール-2-イル)-4-(5-tert-ブチルベンズオキサゾール-2-イル)-4-ナフタレン

2-(4-メチルフェニル)-5-N,N-ジエチルアミノ-ベンズトリアゾール

2-(4-エトキシフェニル)-5-N,N-ジエチルアミノ-ベンズトリアゾール

【0008】一般式(II)の化合物の具体例としては

3-(4-メトキシフェニル)-ベンゾクマリン

3-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-ベンゾクマリン

3-(4-ベンズイミダゾール-(2-イル)-フェニル)-ベンゾクマリン

3-(4-(5-tert-ブチルベンズオキサゾール-(2-イル)-フェニル)-7-ジエチルアミノクマリン

3-(4-メトキシフェニル)-7-メトキシクマリン

3-(4-(5-メチルベンズトリアゾール-(2-イル)-フェニル)-7-ジエチルアミノクマリン

【0009】一般式(III)および一般式(IV)の化合物の具体例としては

1,3-ジフェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン

1,5-ジフェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-ピラゾリン

1-(4-メトキシフェニル)-3-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン

1-フェニル-3-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン

1,5-ジフェニル-3-スチリル-ピラゾリン

1-(4-メトキシフェニル)-3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン

1-(4-ジメチルアミノプロピルアミノスルフォニルフェニル)-3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン

1-(4-アセチルアミノフェニル)-3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン

ビス-(1,5-ジフェニル-ピラゾリン-3-イル)-

6

スチレン

ビス-(1-フェニル-5-(4-メトキシフェニル)-ピラゾリン-3-イル)-4-メトキシスチレン

ビス-(1-フェニル-5-(4-ジメチルアミノフェニル)-ピラゾリン-3-イル)-4-ジメチルアミノスチレン

ビス-(1-(4-メトキシフェニル)-5-フェニル-ピラゾリン-3-イル)-スチレン

ビス-(1-(4-メトキシフェニル)-5-(2,4-ジメトキシフェニル)-ピラゾリン-3-イル)-2,4-ジメトキシスチレン

ビス-(1-(4-スルファモイルフェニル)-5-フェニル-ピラゾリン-3-イル)-スチレン

ビス-(1-(4-N,N-ジメチルアミノプロピルアミノスルフォニルフェニル)-5-フェニル-ピラゾリン-3-イル)-スチレン等を挙げることができる。

【0010】これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0011】また、本発明の化合物は既知の方法で製造することができる。

【0012】例えば、一般式(I)の化合物を製造するにはオキサゾール、イミダゾール、チアゾールの場合は相当するジカルボン酸と相当するo-アミノフェノール類、o-フェニレンジアミン類、o-アミノチオフェノール類とを縮合反応して得、トリアゾールの場合は相当するo-ニトロアゾ化合物の還元閉環反応または相当するo-アミノアゾ化合物の酸化閉環反応して得られる。一般式(II)の化合物は相当するo-ヒドロキシフェニル化合物と相当する酢酸化合物を縮合反応して得られる。一般式(III)および一般式(IV)の化合物は相当するカルコン類、相当するジベンザルアセトン類、相当するジシナモイルスチレン類と相当するヒドラジン類を縮合反応して製造することができる。

【0013】以下に実施例を示し本発明を更に詳細に説明する。例中、部とは重量部を表す。

【0014】実施例1

1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジフルオロエタン 80部、TCP(三菱瓦斯化学(株)製)10部、塩化メチレン 10部、本発明の1,4-ビス(5-tert-ブチルベンズオキサゾール-2-イル)-ナフタレン 1.5部を混合して浸透液を調製した。

【0015】一方別に、比較のために本発明の1,4-ビス(5-tert-ブチルベンズオキサゾール-2-イル)-ナフタレン 1.5部の代わりにC. I. Fluorescent Brightener 52の1.5部を用いる以外は同様にして比較浸透液を調製した。

【0016】性能試験はJIS Z-2343 1982の6.1規格A形対比試験片の表面2分の片方には本発明の蛍光浸透液を刷毛で塗布し、もう片方には比較浸透液を同様に塗布、10分間放置乾燥した後乾いたウェスにて拭き、洗

(5)

特開平6-3291

7

浄剤としてスーパーグローR-II (商品名; マークテック(株)製) を染み込ませたウエスにて余剰浸透液を拭き取り、ついで現像剤としてスーパーグローDN-600S (商品名; マークテック(株)製) を噴射塗布し現像処理をした。暗所にて紫外線照射下でこの試験片を目視によって観察すると、比較浸透液に比し本発明の浸透液の方が欠陥指示模様の明瞭度に優れていた。

【0017】実施例2

実施例1に使用した1,4-ビス(5-tert-オクチルベンゾオキサゾール-2-イル)-ナフタレン 1.5部の代わりに1-フェニル-3-(4-tert-ブチルスチル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン 1.5部を用いる以外は全て同じにして浸透液を調製した。実施例1と同様に性能試験を行ったが比較浸透液に比し本浸透液使用の方が優れていた。

【0018】実施例3

実施例1に使用した1,4-ビス(5-tert-オクチルベンゾオキサゾール-2-イル)-ナフタレン 1.5部の代わりに2-(4-メチルフェニル)-5-N,N-ジエ

8

チルアミノ-ベンズトリアゾール 1.5部を用いる以外は全て同じにして浸透液を調製した。実施例1と同様に性能試験を行ったが比較浸透液に比し本浸透液使用の方が優れていた。

【0019】実施例4

実施例1に使用した1,4-ビス(5-tert-オクチルベンゾオキサゾール-2-イル)-ナフタレン 1.5部の代わりに3-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-ベンゾクマリン 1.5部を用いる以外は全て同じにして浸透液を調製した。実施例1と同様に性能試験を行ったが比較浸透液に比し本浸透液使用の方が優れていた。

【0020】実施例5

実施例1に使用した1,4-ビス(5-tert-オクチルベンゾオキサゾール-2-イル)-ナフタレン 1.5部の代わりに1-(4-メトキシフェニル)-3-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン 1.5部を用いる以外は全て同じにして浸透液を調製した。実施例1と同様に性能試験を行ったが比較浸透液に比し本浸透液使用の方が優れていた。